

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号  
F I  
H 0 1 L 31/04

デマンド\* (参考)  
H 5 F 0 5 1

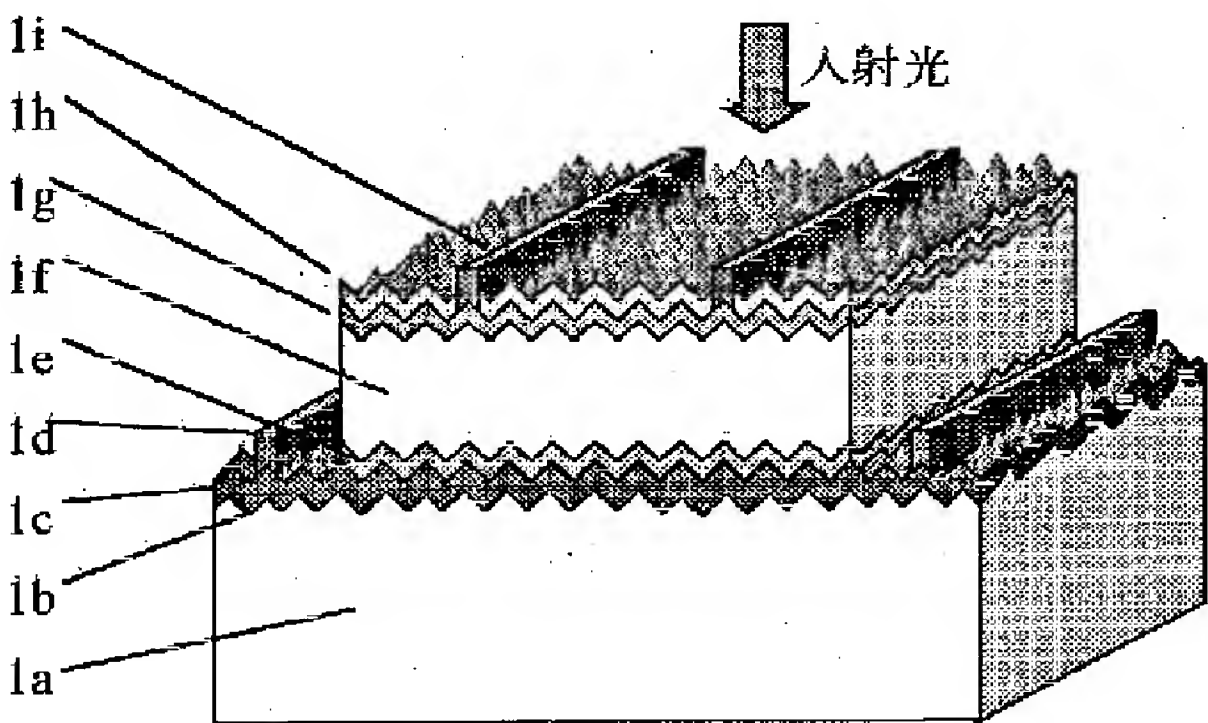
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-301419(P2000-301419)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地
(22) 出願日	平成12年9月29日(2000. 9. 29)	(72) 発明者	福井 健次 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック内
		(72) 発明者	新楽 浩一郎 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜結晶質シリコン系太陽電池

(57) 【要約】  
【課題】 凹凸による短絡等で特性低下を起こしたり、光閉じ込め効果が得られず、短絡電流密度が低いという問題があった。  
【解決手段】 基板1a上に、裏電極となる金属膜1c、半導体接合を有するシリコン系半導体膜1e、1f、1g、透明導電膜1h、および表電極となる金属膜1iが積層されており、前記基板1aの表面が微細な凹凸構造1bを有し、その凸部頂点を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01〜5μmであり、且つ隣接する凸部頂点を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01〜1μmである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、裏電極となる一方の電極層、少なくとも光活性層部分を結晶質シリコンとした半導体接合を有するシリコン系半導体膜、および表電極となる他方の電極層とを積層して設けた薄膜結晶質シリコン系太陽電池において、前記電極層とシリコン系半導体膜とを形成する側の基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【請求項2】 透光性基板上に、表電極となる透明導電膜または集電極となる金属膜パターン上に形成された透明導電膜、少なくとも光活性層部分を結晶質シリコンとした半導体接合を有するシリコン系半導体膜、および裏電極となる電極層とを積層して設けた薄膜結晶質シリコン系太陽電池において、前記表電極とシリコン系半導体膜と裏電極とを形成する側の透光性基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【請求項3】 前記透明導電膜の膜厚が $10 \sim 300 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項2に記載の薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【請求項4】 前記基板がガラス、ステンレス、グラファイト、アルミナ、またはアルミニウムのうちのいずれかから成ることを特徴とする請求項1に記載の薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【請求項5】 前記透光性基板がガラス、有機フィルムのうちのいずれかから成ることを特徴とする請求項2に記載の薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【請求項6】 前記光活性層部分となる結晶質シリコン膜の厚さが $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の薄膜結晶質シリコン系太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜結晶質シリコン系太陽電池に関し、特に基板上に微細な凹凸を形成した薄膜結晶質シリコン系太陽電池に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】太陽電池の表面に入射した太陽光などの光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率を向上させるための方法にはいろいろな技術があり、従来より様々な試みがなされてきた。その中のひとつに表面へ入射した光の反射を少なくする技術があり、入射し

た光の反射を低減することで電気エネルギーへの変換効率を高めることができる。

【0003】薄膜太陽電池の場合、長波長領域の光に対しては、光吸収係数が小さいため十分な吸収が生じず、光電変換効率が低くなる。特に結晶質シリコン薄膜太陽電池の場合、非晶質シリコンに比べても十分な吸収が得られない。このようなことから、光電変換層に入射した光をより有効に利用するために、光反射率の高い金属層を裏面側に設けたり、またこの金属層に表面凹凸（表面テクスチャ）構造を設けることによって光を光電変換層に散乱反射させる工夫がなされている。

【0004】また、光入射側の透明電極にも表面凹凸（表面テクスチャ）構造を設け、それによって光を光電変換層内へ散乱させ、さらに金属電極で反射された光を乱反射させる工夫もなされている。上記のように表面テクスチャ構造を有する透明電極を含む光電変換装置は、たとえば特公平6-12840号公報、特開平7-283432号公報などに開示されており、光電変換効率が向上することが記載されている。

【0005】ガラス基板の表面などを凹凸にする方法として研磨材を用いる方法と速度の速い化学的なエッチングで自然な凹凸を付ける方法とが従来から知られているが、いずれの方法でも凹凸の大きさ、高さを制御することは非常に困難である（特公平4-36586公報）。

【0006】また、特公平7-50793公報には、凹凸形状をロール成形、HF、 $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 等を用いたウェットエッチング法やHF、 $\text{CHF}_3$ 等をエッチングガスとしたプラズマエッチング法、スパッタエッチング法あるいはイオンビームエッチング法を用いることができるとしているが、ここでは、逆に凹凸のピッチが約 $0.5 \text{ mm}$ でかつ高さが $0.22 \text{ mm}$ ないし $0.36 \text{ mm}$ であるような半導体層の厚みに対して百倍程度以上の凹凸について言及しているだけであり、微細な凹凸を形成する方法については触れられていない。

【0007】ガラス基板の表面上に凹凸を形成する一般的な方法について、常圧CVD法で透明電極としての $\text{SnO}_2$ 膜を形成する方法があげられる。このような透明電極に凹凸を形成する方法は、特開昭58-57756号公報、特開昭59-159574号公報等を開示されている。しかし、これらの文献は、透明電極の平均粒径だけについて言及しており、透明電極に形成されている凹凸のサイズについては記載していない。

【0008】また、ステンレス等の金属基板上に凹凸を形成する方法としては、Agを蒸着やスパッタリングで形成する際に、形成条件を調整したり形成後に熱処理を行ったりする方法が用いられていた。

【0009】しかし、より有効な光閉じ込め構造を得るには、結晶構造に依存したテクスチャー構造よりも、結晶構造に依存しないランダムかつ微細な凹凸形状とした

方がよく、結晶構造に依存する自生形状やウェットエッチングではこれを実現することができなかった。

【0010】これに対し特開平2-164077号公報には、表面に直接凹凸を形成したガラス基板を太陽電池用基板として用いるという考えが示されている。また、特開平7-122764号公報には、#100～800の番手の砥粒を用い、特に、#200の番手の砥粒を用いて、サンドブラスト法によって太陽電池用基板であるガラス基板の表面を処理して、平均段差 $3\mu\text{m}$ の凹凸を有する拡散反射面を形成する方法も開示されている。

【0011】特開平1-219043号公報には、サンドブラストで、ガラス基板の表面に微細均一な凹凸を形成した後に、その上に平均的な高低差が $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ の凹凸を有する結晶粒子の大きな $\text{SnO}_2$ を形成することにより、基板表面の凹凸の形状の均一化を図る方法が開示されている。この方法は、ガラス基板上にサンドブラストによって形成された凹凸を利用するものではない。ガラス基板にサンドブラスト加工を行って凹凸を形成したあとに $\text{SnO}_2$ を形成することにより、従来の平坦なガラス基板上に $\text{SnO}_2$ で凹凸を形成する場合と比較して、均一な凹凸形状を有する $\text{SnO}_2$ を形成するものである。特開平1-219043号公報の明細書の記載及び図面によると、ガラス基板上の凹凸は、 $\text{SnO}_2$ の凹凸より小さいと判断される。そして、この公報に、ガラス基板上に凹凸を形成するために用いられる砥粒は、#2000以下の番手の比較的大きいものである。

【0012】ところで、ガラス基板上に常圧CVD法で $\text{SnO}_2$ 膜を形成する方法は、プロセス的にも簡便な方法ではあるが、その形成温度として $500^\circ\text{C}$ 程度の高温を必要とすることから、 $\text{SnO}_2$ 膜を強化ガラス上に形成できないという問題点があった。これは $300^\circ\text{C}$ 以上の高温では強化ガラスの強度が鈍ってしまうからである。この強化ガラスは、表面の保護という観点から、電力用太陽電池を構成するために必要なものである。

【0013】また、従来の強化していない通常のガラス基板を用いる場合は、太陽電池モジュールは強化ガラスと通常のガラスの二重構造となってしまう、製造コストが増加するという問題があった。

【0014】さらに、光を十分散乱させるためには、上記のような透明電極を $1\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する必要があり、太陽電池用基板の形成に時間を要する点と、材料費がかさむという点で問題があった。

【0015】また、従来から、ガラス基板の表面に直接凹凸部を形成する方法もあったが、透明導電膜で形成するような微少な凹凸を有する表面を得ることはできなかった。例えば特開平2-164077号公報においては、ガラス基板の表面を機械研削法で処理して、その表面に凹凸を形成しているが、このような方法では、凹凸の大きさが研削に用いられるブレードの大きさに依存す

るため、山部と谷部の高さの差が数十 $\mu\text{m}$ の凹凸形状となってしまう。しかも、凹凸の形成に非常に時間がかかるという点と、効率向上に最も効果的な大きさの凹凸、即ちアモルファス膜の膜厚と同等以下の微少な凹凸を形成できないという点で問題があった。

【0016】一方、太陽電池用基板としてステンレス基板を用いる場合にも、その表面の凹凸は、Agを蒸着やスパッタリングで堆積する際に、形成条件を調整したり形成後の熱処理を行ったりして形成していた。このように、Agによる凹凸を形成する工程では、 $350^\circ\text{C}$ 以上の高温が必要となるため、基板の昇温、降温に時間がかかったり、基板の反りが発生したりするといった問題があった。さらにステンレス基板ではその表面に傷があるため、歩留まり向上のために予め研磨処理を施す必要があり、コストアップの要因となっていた。

【0017】また、特開平7-122764号公報に開示されている方法では、サンドブラストで形成した基板表面の凹凸はサイズの大きなものであるために、サンドブラスト処理で発生した欠陥層をエッチングで除去する必要がある。また、この公報記載の方法では、上記凹凸の谷部の形状を緩やかにするために谷部に $\text{SiO}_2$ を形成する必要もあった。そしてさらに、上記サンドブラスト法では、水に砥粒を分散させた液を、基板の表面に吹き付けるようにしているが、砥粒の大きさに起因して、形状の鋭い凹凸が形成されてしまう原因となっていた。

【0018】また、特開平1-219043号公報は、サンドブラストでガラス基板の表面に凹凸を形成した後に、その上に $\text{SnO}_2$ で凹凸を形成することにより、基板表面の凹凸形状の均一化を図る方法を開示しているが、この方法は、ガラス基板上にサンドブラストによって直接形成された凹凸を利用するものではない。この方法は、従来のプロセスと同様なプロセスで $\text{SnO}_2$ をガラス基板上に形成し、 $\text{SnO}_2$ の凹凸を利用している。このため、サンドブラスト加工、その後の洗浄、乾燥というプロセスが従来のプロセスに対して増加するものになってしまい、製造コストが増加するという問題がある。

【0019】このように従来の方法では、透明導電膜やAg膜を基板上に形成する際に、これらの導電膜の表面に凹凸を形成するためには $350^\circ\text{C}$ 以上の温度が必要であり、しかもこれらの導電膜の形成後の熱処理には $500^\circ\text{C}$ 程度の温度が必要であった。このため、高温処理における昇温及び降温プロセスに時間がかかり、太陽電池用基板の製造装置のスループットが低く、電力消費が大きいという課題があった。

【0020】また、特開平9-199745公報においては、サンドブラストによるガラス基板の凹凸形成方法が記載されており、表面の凹凸は山部と谷部の高さの差が約 $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ であるとしているが、十分に光吸収効率を向上させられるような形状を満足してはいな



い。すなわち、基板表面に#2000以上の番手の微小な砥粒を吹き付けて形成したもので、その山部と谷部の高さの差が0.1~0.5 $\mu\text{m}$ と小さくなっているから凹凸形状が滑らかなものとなると記載してあるように、非晶質Si太陽電池は、変換効率が最大となる時の光吸収層の膜厚が500nm程度と薄いため、基板の凹凸形状の凸部の頂点が鋭角形状を有する場合や凹凸のピッチに対する高低差が大きい場合には、ピンホールなどの欠陥が発生したり膜厚が不均一になりやすく、かえって太陽電池の特性（特に開放電圧、良品率）が低下するとの記載が特公平4-38147公報にもなされている。

【0021】このため、特開平12-208788公報においては、ガラスビーズブラストで、凹凸間隔を0.6 $\mu\text{m}$ 以上、凹凸の高低差を前記間隔の0.4倍以上としたことを特徴とする太陽電池について記載されている。

【0022】すなわち、アモルファスシリコン太陽電池においては、光閉じ込めを充分に行おうとすることと太陽電池特性の向上が矛盾する問題があった。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に、裏電極となる一方の電極層、少なくとも光活性層部分を結晶質シリコンとした半導体接合を有するシリコン系半導体膜、および表電極となる他方の電極層とを積層して設けた薄膜結晶質シリコン系太陽電池において、前記電極層とシリコン系半導体膜とを形成する側の基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01~5 $\mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01~1 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする薄膜結晶質シリコン系太陽電池である。

【0024】また、本発明は、透光性基板上に、表電極となる透明導電膜または集電極となる金属膜パターン上に形成された透明導電膜、少なくとも光活性層部分を結晶質シリコンとした半導体接合を有するシリコン系半導体膜、および裏電極となる電極層とを積層して設けた薄膜結晶質シリコン系太陽電池において、前記表電極とシリコン系半導体膜と裏電極とを形成する側の透光性基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01~5 $\mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01~1 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする薄膜結晶質シリコン系太陽電池である。

【0025】ある形態では、前記透明導電膜の膜厚が10~300nmである。

【0026】また、ある形態では、前記基板が、ガラス、ステンレス、グラファイト、アルミナ、アルミニウムのいずれかから成る。

【0027】また、ある形態では、前記透光性基板がガラス、有機フィルムのいずれかから成る。

【0028】さらに、ある形態では、前記光活性層部分となる結晶質シリコン膜の厚さが0.5~20 $\mu\text{m}$ である。

【0029】

【作用】この発明においては、光活性層部分となる結晶質シリコン膜の厚さが0.5~20 $\mu\text{m}$ の薄膜結晶質シリコン系太陽電池において、前記基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01~5 $\mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01~1 $\mu\text{m}$ であるため、太陽電池の特性（特に開放電圧、良品率）を低下させることなく光閉じ込め効果による太陽電池の特性向上が可能となる。

【0030】また、リアクティブイオンエッチング（RIE）法を用いて前記ランダムかつ微細な凹凸形状を前期基板に形成することができ、凹凸形状の制御が非常に容易でかつ高速にでき、太陽電池の低コスト化が可能となる。

【0031】そしてこの発明においては、透明導電膜の膜厚を $\text{SnO}_2$ 膜の表面に凹凸を形成する場合のように1 $\mu\text{m}$ 近くまで厚くする必要が無く、300nm程度以下の膜厚に薄くできる。

【0032】これまで一般に用いられてきた $\text{SnO}_2$ 膜による太陽電池用基板表面の凹凸化処理では、 $\text{SnO}_2$ 膜の成長をコントロールするためのわずかな条件設定の変化により、上記太陽電池用基板表面の凹凸形状にばらつきが生じやすいという問題があった。これに対し、本発明によるRIE法では、凹凸形状の微妙なコントロールがしやすいという利点がある。また、室温で上記凹凸形状を基板表面に形成でき、常圧CVDで凹凸形状を形成する場合のように500℃程度の高温を必要としないため、強化ガラス上に凹凸形状を形成することができ、そのため、従来、強化ガラスと非強化ガラスの二重構造であった薄膜太陽電池モジュールを、強化ガラス上に直接薄膜太陽電池を形成することにより低コスト化を図ることが可能となる。さらに、透明導電膜も凹凸形状を大きくするために厚くする必要がないので200nm程度、即ち従来の1/4~1/5の膜厚でよい。また、ステンレス基板等の金属基板を用いる場合にも、RIE法で室温で基板表面に凹凸を形成することにより、基板の昇温、降温にかかる時間を節約でき、基板の反りといった問題もなくなる。さらに、金属基板では、その表面にある傷が歩留まりを低下させるために、通常、基板を研磨処理する必要があるが、上記凹凸形状を形成するためのRIE法では、凹凸の形成と同時に、基板全体の傷が平滑化されるので、金属基板の表面に凹凸形状を形成する処理が非常に効率的となる。そしてこのような金属

基板を用いることにより従来よりも低コストで効率も同等以上の太陽電池を形成することが可能になる。また、従来のサンドブラスト法による凹凸形状の形成処理では、凹凸の形成時に基板に与える衝撃が大きいために、サンドブラスト処理で発生した欠陥層をエッチングで除去する必要があったが、本発明のR I E法では、上記のような欠陥層の発生を回避でき、欠陥層のエッチング工程を不要とできる。さらに従来のサンドブラスト法で形成した凹凸は、その谷部の形状を緩やかにするためにS i O<sub>2</sub>を谷部に形成する必要があったが、本発明の方法を用いることにより、凹凸形状が滑らかになり、その谷部を埋める処理が必要なくなる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、各請求項に係る発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。ここでは光入射側のシリコン層をn型とした場合について説明するが、光入射側をp型とした場合については、文中の導電型を逆に読み替えばよい。

【0034】図1は請求項1に係る発明の一実施形態を示す図である。図1において、1 aは基板、1 bは凹凸構造、1 cは裏電極、1 dは裏面グリッド電極、1 eはp<sup>+</sup>型シリコン層、1 fは光活性層、1 gはn型シリコン層、1 hは透明導電膜、1 iは表電極を示している。

【0035】ガラス等の低コスト基板1 aの表面側には、入射した光を反射させずに有効に取り込むために、図5に示すような微細な凹凸1 bを形成する。この微細な凹凸1 bは、真空引きされたチャンバー内にガスを導入し、一定圧力に保持して、チャンバー内に設けられた電極にR F電力を印加することでプラズマを発生させ、生じた活性種であるイオン・ラジカル等の作用により基板表面をエッチングして形成する。

【0036】この方法は反応性イオンエッチング法と呼ばれ、図2又は図3のように示される。図2及び図3において、2 aはマスフローコントローラ、2 bは処理基板、2 cはR F電極、2 dは圧力調整器、2 eは真空ポンプ、2 fはR F電源、2 gはガス導入口である発生した活性種のうち、イオンがエッチングに作用する効果を大きくした方法を反応性イオンエッチング法と呼んでいる。似た方法にプラズマエッチングなどがあるが、基本的にプラズマ発生原理は同様であり、基板2 bに作用する活性種の種類の分布をチャンバー構造あるいは電極2 cの構造により変化させたものである。そのため、本発明は反応性イオンエッチング法だけに限らず、広くプラズマエッチング法全般に対して有効である。本発明では例えば3分間エッチングを行えばよい。これにより基板1 a (2 b) の表面には凹凸構造1 bが形成される。

【0037】この微細な凹凸1 bは円錐形もしくはそれが連なったような形状を呈し、R I E法でガス濃度もしくはエッチング時間を制御することにより、その大きさを変化させることができる。この微細な凹凸1 bは、隣

接する凸部頂点との頂点間距離が0.01～5 μmであり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01～1 μmである。なお、ここで頂点間距離および高低差とは図6に示すとおりである。

【0038】この隣接する凸部頂点との頂点間距離が5 μm以上では膜厚に対して実質的に平坦に近い形状とみなせるため十分な光散乱効果が得られない。また、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01 μm以下では、この基板表面の凹凸形状がその上に形成される金属膜の表面形状にほとんど反映されなくなるため十分な光散乱効果が得られない。一方、隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が1 μm以上の場合、リーク電流が発生しやすくなり特性が低下する。また、隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01 μm以下では実質的に平坦に近い形状とみなせるため十分な光散乱効果が得られない。

【0039】このようにして基板1 a上に微細な凹凸1 bを形成した上に、裏電極1 cとなる金属層をスパッタリング法等によって厚さ0.1～2 μm程度に形成する。なお、必要に応じてこの金属層上に透明導電膜を形成することでもできる。この場合、透明導電膜材料としては例えば酸化亜鉛などを用いることができ、膜厚は10～300 nm程度とすればよい。

【0040】次に、裏電極1 c上に、B S F層となるp<sup>+</sup>型シリコン層1 eをプラズマC V D法等で厚さ20～1000 nm程度に形成する。p型不純物原子としてボロン等を高濃度にドーピングする。次に、p<sup>+</sup>型シリコン層1 e上に、光活性層となるp型もしくは実質的にi型の結晶質を含むシリコン層1 fをプラズマC V D法等で厚さ0.5～20 μm程度に形成する。p型不純物原子としてはボロンをドーピングする。次に、光活性層1 f上に、n型シリコン層1 gをプラズマC V D法等で厚さ5～1000 nm程度に形成する。n型不純物原子としてリン等を高濃度にドーピングする。なお、接合品質をより改善する必要がある場合には、前記光活性層1 fと前記n型シリコン層1 gとの間にi型のシリコン膜、好ましくは水素化アモルファスシリコン膜を膜厚1～20 nm程度に形成すればよい。

【0041】次に、n型シリコン層1 g上に、I T O等の透明導電膜1 hをスパッタリング法等によって厚さ60～100 nm程度に形成する。さらに、透明導電膜1 h上に、A g等から成る櫛形状の表金属集電極1 iおよび裏面グリッド電極1 dを蒸着法やプリント法等によって形成する。以上によって、薄膜多結晶シリコン光電変換装置が得られる。

【0042】図4は、請求項2に係る発明の一実施形態を示す図である。図4において、4 aは基板、4 bは凹



凸構造、4 cは透明導電膜、4 dはn型シリコン層、4 eは光電変換層、4 fはp<sup>+</sup>型シリコン層、4 gは裏電極を示している。

【0043】ガラス等の低コストな透光性基板4 aの表面側には、入射した光を反射させずに有効に取り込むために、図5に示すような微細な凹凸4 bを形成する。これは上述した方法と同様に、真空引きされたチャンバー内にガスを導入し、一定圧力に保持して、チャンバー内に設けられた電極にRF電力を印加することでプラズマを発生させ、生じた活性種であるイオン・ラジカル等の作用により基板表面をエッチングして形成するものである。すなわち、反応性イオンエッチング法やプラズマエッチング法で、基板4 aの表面には凹凸構造4 bを形成する。

【0044】この微細な凹凸4 bは、円錐形もしくはそれが連なったような形状を呈し、RIE法でガス濃度もしくはエッチング時間を制御することにより、その大きさを変化させることができる。この微細な凹凸4 bは、凸部の頂点が鋭角形状を有し、凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状に形成される。その隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01〜5  $\mu\text{m}$ であり、隣接する凸部の頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01〜1  $\mu\text{m}$ である。なお、ここで隣接する凸部頂点との頂点間距離および隣接する凸部の頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差とは図6に示すとおりである。

【0045】この隣接する凸部頂点との頂点間距離が5  $\mu\text{m}$ 以上では膜厚に対して実質的に平坦に近い形状とみなせるため十分な光散乱効果が得られない。また、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01  $\mu\text{m}$ 以下では、この基板表面の凹凸形状がその上に形成される金属膜の表面形状にほとんど反映されなくなるため十分な光散乱効果が得られない。一方、隣接する凸部の頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が1  $\mu\text{m}$ 以上の場合、リーク電流が発生しやすくなり、特性が低下する。また、隣接する凸部の頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01  $\mu\text{m}$ 以下では実質的に平坦に近い形状とみなせるため十分な光散乱効果が得られない。

【0046】このようにして基板4 a上に微細凹凸4 bを形成した上に、ITO等の透明導電膜4 cをスパッタリング法等によって厚さ10〜300 nm程度に形成する。なお、このとき、例えば楕円形状にパターンニングされた金属膜を透明導電膜形成前に基板上に形成してこれを集電極とすれば、より低いシート抵抗の表面電極を得ることができる。

【0047】次に、透明導電膜4 c上にn型シリコン層4 dをプラズマCVD法等で厚さ5〜1000 nm程度に形成する。n型不純物原子としてリン等を高濃度にドーピングする。次に、n型シリコン層4 d上に光活性層とな

るp型もしくは実質的にi型の結晶質を含むシリコン層4 eをプラズマCVD法等で厚さ0.5〜20  $\mu\text{m}$ 程度に形成する。p型不純物原子としてはボロンをドーピングする。なお、接合品質をより改善する必要がある場合には、前記n型シリコン層4 dと前記光活性層4 eとの間にi型のシリコン膜、好ましくは水素化アモルファスシリコン膜を膜厚1〜20 nm程度に形成すればよい。

【0048】次に、光活性層4 e上にBSF層となるp<sup>+</sup>型シリコン層4 fをプラズマCVD法等で厚さ20〜1000 nm程度に形成する。p型不純物原子としてボロン等を高濃度にドーピングする。

【0049】次に、p<sup>+</sup>型シリコン層4 f上に裏電極4 gとなる金属層をスパッタリング法等で厚さ0.1〜2  $\mu\text{m}$ 程度に形成する。なお、必要に応じてp<sup>+</sup>型シリコン層4 fと裏電極4 gの間に透明導電膜を形成することで、裏面電極側の実効的反射率の向上を図ることもできる。この場合、透明導電膜材料としては例えば酸化亜鉛などを用いることができ、膜厚は10〜300 nm程度とすればよい。以上によって、薄膜多結晶シリコン光電変換装置が得られる。

【0050】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係る薄膜結晶質シリコン系太陽電池によれば、基板上に、裏電極となる一方の電極層、少なくとも光活性層部分を結晶質シリコンとした半導体接合を有するシリコン系半導体膜、および表電極となる他方の電極層とを積層して設けた太陽電池において、前記電極層とシリコン系半導体膜とを形成する側の基板表面が微細な凹凸構造を有し、その凸部頂点間を結ぶ曲線が湾曲した凹形状となっており、隣接する凸部頂点との頂点間距離が0.01〜5  $\mu\text{m}$ であり、且つ隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差が0.01〜1  $\mu\text{m}$ であることから、凹凸による短絡等による特性低下を起こさずに光閉じ込め効果による短絡電流密度の改善を図ることができる。太陽電池用基板に対して室温で凹凸構造を形成できるため、基板の反りの低減、昇温・降温に係る時間の短縮を図ることができる。

【0051】また、請求項2に係る薄膜結晶質シリコン系太陽電池でも、請求項1に係る薄膜結晶質シリコン系太陽電池と同様の効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1に係る薄膜結晶シリコン太陽電池の一実施形態を示す図である。

【図2】請求項1に係る薄膜結晶シリコン太陽電池を製造するための反応性イオンエッチング装置の一例を示す図である。

【図3】請求項1に係る薄膜結晶シリコン太陽電池を製造するため反応性イオンエッチング装置の他の例を示す図である。

【図4】請求項2に係る薄膜結晶シリコン太陽電池の一

実施形態を示す図である。

【図5】本発明により形成したガラス基板の凹凸構造のSEM像である。

【図6】隣接する凸部頂点との頂点間距離と隣接する凸部頂点間を結ぶ湾曲した曲線の最下部と頂点間の高低差を説明する図である。

【符号の説明】

1 a、4 a……基板

1 b、4 b……凹凸構造

1 c、4 g……裏面電極

1 d……裏面グリッド電極

1 e、4 f……p<sup>+</sup>型シリコン層

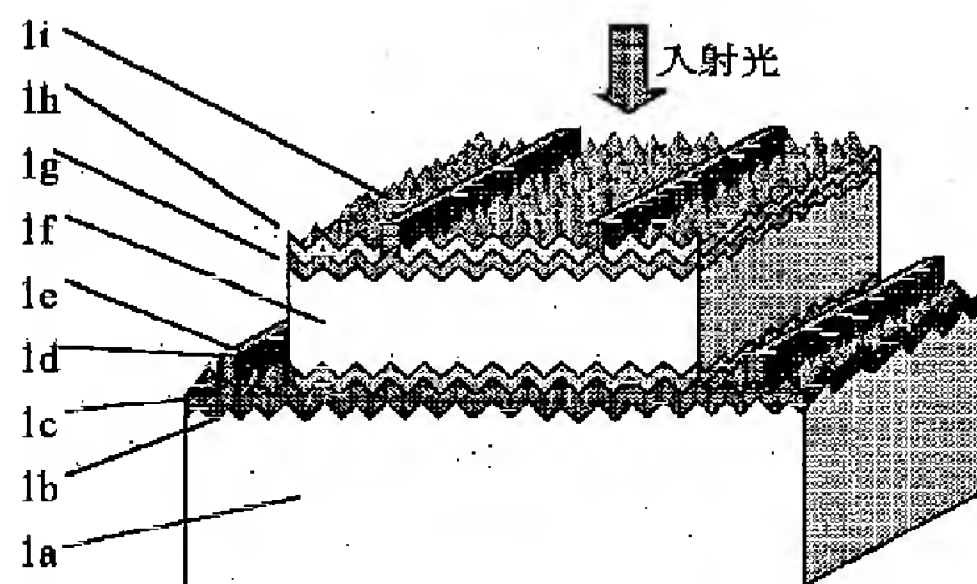
1 f、4 e……光活性層（光電変換層）

1 g、4 d……n型シリコン層

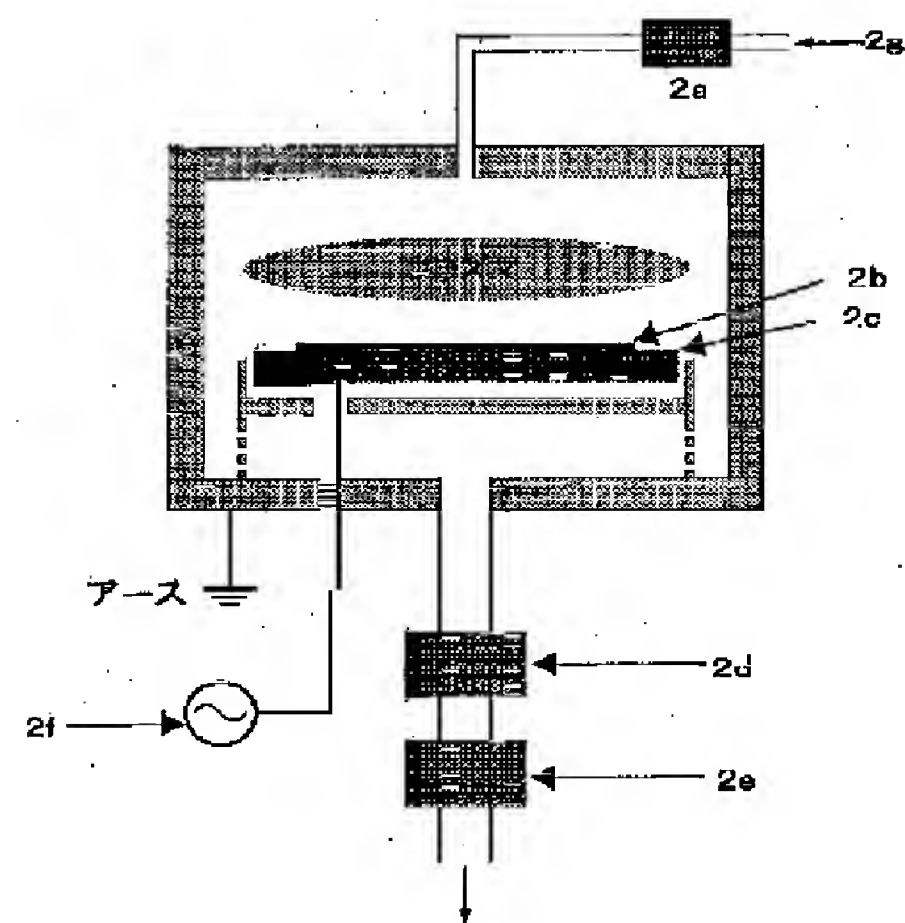
1 h、4 c……透明導電膜

1 i……表金属集電極

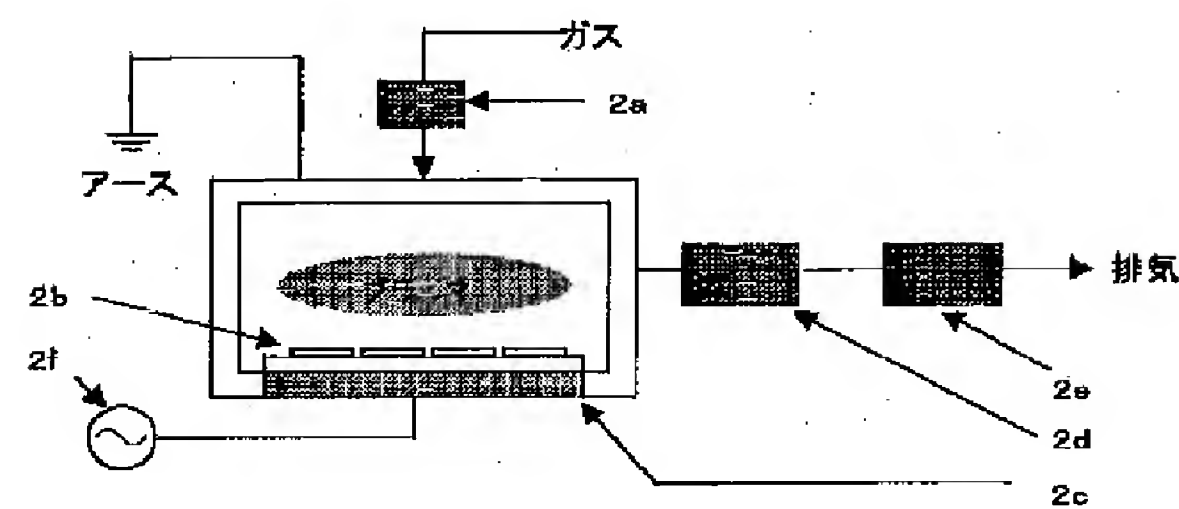
【図1】



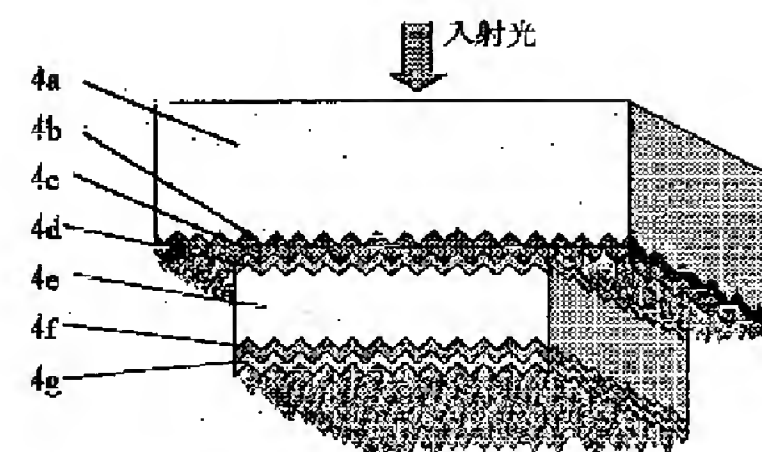
【図2】



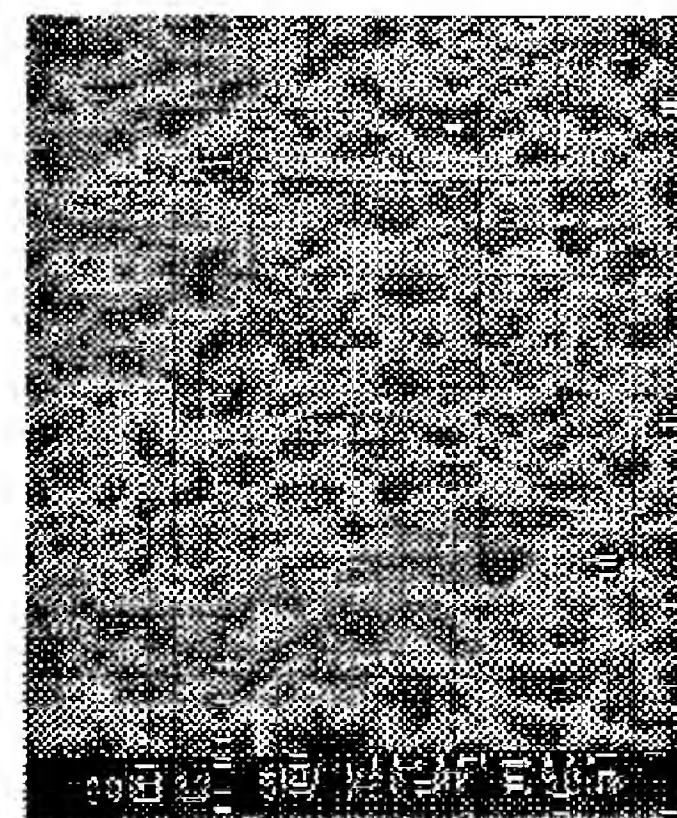
【図3】



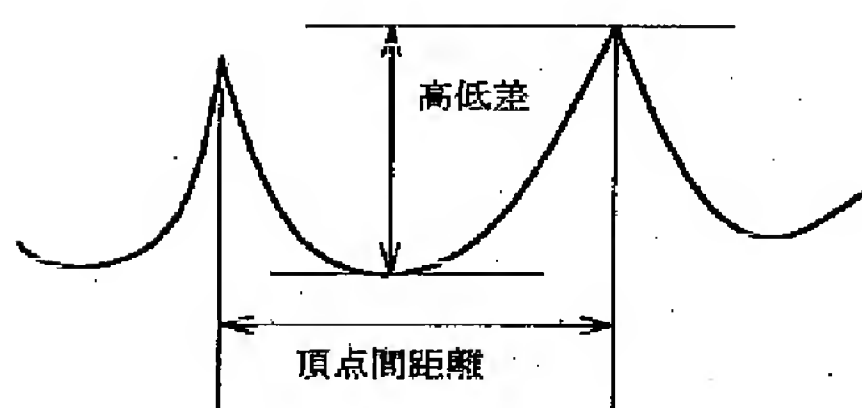
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 白間 英樹  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック  
内

(72)発明者 奥井 宏樹  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック  
内  
Fターム(参考) 5F051 AA03 BA11 GA02 GA03 GA05  
GA14